

1) Publication number: JP S49-11371

Application Publication Date: 16.03.1974

Application Number: S45-92759

Filing Date: 23.10.1970

Applicant: NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.

Inventor: WADA masahiro et al.

Title of the invention:

A method for preparing unsaturated carboxylic acid

Abstract:

The present invention relates to a method for preparing unsaturated carboxylic acid by supplying an unsaturated aldehyde having a carbon of 3 or more and oxygen-containing gas of the molecular state of atmosphere, and by the vapor-phase catalytic oxidation reaction, and more particularly to a method for obtaining acrylic acid by the vapor-phase catalytic oxidation reaction of an acrolein or methacrolein.

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

C 07 c 57/02

16 B 631 . 1

C 07 c 51/26

13(9) G 112

B 01 j 11/32

13(9) G 113

B 01 j 11/46

13(9) G 111

13(9) G 1

13(9) G 02

特許公報

昭49-11371

⑨ 公告 昭和49年(1974)3月16日

発明の数 1

(全6頁)

I

⑩ 不飽和カルボン酸の製造法

⑪ 特 願 昭45-92759

⑫ 出 願 昭45(1970)10月23日

⑬ 発明者 和田正大

西宮市松が丘町12の3

同 柳沢勲

池田市八王寺1の8の2の405

同 二官道和

神戸市東灘区御影町郡家字上山田 10
90の14

同 大原隆

西宮市仁川町2の8の33

⑭ 出願人 日本触媒化学工業株式会社

大阪市東区高麗橋5の1

⑮ 代理人 平井満夫

発明の詳細な説明

本発明は、炭素数3以上の不飽和アルデヒドを空気または分子状酸素含有ガスと共に、触媒上で接触気相酸化せしめて対応する不飽和カルボン酸を製造する方法に関するものであり、さらに詳しくは、アクリレインあるいはメタアクリレインを接触気相酸化して、それぞれアクリル酸をえる方法に関するものである。

一般に、不飽和アルデヒド類を接触気相酸化して相当する不飽和カルボン酸を工業的に製造する場合、不飽和アルデヒド類の反応率が高く、かつ目的とする不飽和カルボン酸への選択率が高い触媒を用いることは極めて重要であり、また用いる触媒は工業的に容易に製造されかつ長期間にわたって安定性を有することが要求される。

従来よりアクリレインあるいはメタアクリレインを接触気相酸化して、アクリル酸あるいはメタアクリル酸を製造するに際して用いられる触媒と

昭44-26287号明細書では、モリブデン、バナジウム、アルミニウム、銅などからなる触媒などが知られている。しかしながら前者の触媒を用いる場合、その公報明細書の説明によればアクリル酸の最高単流収率は76.4%に止まり工業的には未だ不充分の域を出ていない。また後者の場合、その公報明細書によれば担体にアルミニウムスポンジを使用し、かつ実際の反応温度より高い温度で、反応ガスによる特殊な前処理をほどこし、触媒を強度の環元状態(酸素不足の状態)において後にはじめて、空間速度500~1000 hr⁻¹反応を行いアクリル酸収率97~97.5%がえられているが、この触媒は空間速度が2000 hr⁻¹になると89.5%と大幅に低下する欠点を有する。また、かかる特殊な前処理は工業的にも多くの困難をともなうことをまぬがれないことも明らかである。

そして、このアルミニウムスポンジを用いた触媒としては、上記のほかに、特公昭41-6262号明細書に示される、三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、無水リン酸系や、特公昭44-11647号明細書に示されるモリブデンとバナジウムの酸化物による混合錯化合物、またはモリブデンとバナジウムとチタニウムの酸化物による混合錯化合物系などが知られているが、いずれもアルミニウムスポンジという、そのものの物理的性質以外に金属アルミニウムの持つ化学的性質(アルミニウム成分の溶出などによる触媒金属成分の環元作用)を利用した特殊な担体と触媒成分との組合せになるものであり、その工業的な使用に際して種々の困難をともなうことが指摘されるところである。

本発明者らは、アクリレインあるいはメタアクリレインの接触気相酸化により、アクリル酸あるいはメタアクリル酸を工業的に高純度かつ高空間速度でお高収率をもたらす触媒をえるために触媒組成および担体について鋭意研究を重ねた結果、

2

3

モリブデン、バナジウム、銅に、クロムおよび／またはタンクスチレンを加えた金属組成からなる触媒酸化物を不活性な基材からなり、その物性が特定範囲内にある担体に担持せしめた触媒を上記反応に使用することにより、アクリル酸あるいはメタアクリル酸を非常に高い単流収率でえられることを見出し、工業的にも極めて有利な本発明方法に到達したのである。

すなわち、本発明にかかる触媒酸化物の構成金属元素およびその原子比は、モリブデンを12とすれば、 $MO : V : Cu : Cr : W = 12 : 2 \sim 14 : 1 \sim 6 : 0 \sim 4 : 0 \sim 1.2$ （ただし、Cr + Wはゼロでない）で表わされるものである。ここで触媒酸化物中の酸素は触媒焼成中にそれぞれの金属原子と金属酸化物を形成し、調製する触媒の原子比により定まるものであり、特定の環元状態であることはまつたく必要ない。

また、本発明において使用される担体物質は不活性多孔質に造粒できるものであれば、その基材にはなんら制限なく、例えば、α-アルミナ、シリコンカーバイト、シリカ、ジルコニア、酸化チタンなどの1種または1種以上の混合物が使用可能であり、具有すべき物性として表面積2 m^2/g 以下、気孔率30～65%でかつ、細孔分布は50～1500ミクロンの孔径が90%以上を占める担体に限定される。

本発明にかかる触媒の製造の例をあげれば、モリブデン酸アンモニウム、パラタンクスチレン酸アンモニウムおよびメタバナジン酸アンモニウムの混合水溶液に、重クロム酸アンモニウム、硝酸銅の各水溶液を加え、次に上記混合水溶液に所定の担体物質を加え、加熱蒸発乾固担着せしめた後、350～600°Cで焼成するものである。なお、上記の金属化合物は、必ずしもアンモニウム塩、硝酸塩などに限らず焼成後におのおの金属酸化物と

*を形成するものであればいかなる金属化合物の使用も可能である。

かくしてえられた触媒を用いて200～350°Cの温度および常圧～10気圧の圧力下で、1～510容量%のアクリレインあるいはメタアクリレイン、5～15容量%の酸素、20～60容量%の水蒸気および20～50容量%の不活性ガスからなる混合ガスを空間速度500～5000hr⁻¹で反応せしめる。

なお、上記混合ガスとしては、プロピレンを接触酸化したときにえられる生成ガスをそのまままで、あるいはさらに空気または酸素を補給して使用することも可能である。該生成ガスは通常酸素、窒素、水蒸気およびアクリレインのほかにアクリル酸、未反応プロピレン、プロパン、アセトアルデヒド、酢酸などを微量含有しているが、後述の実施例10に示されるようになんらの支障をも生ずることがない。

後述の実施例にも見るよう、本発明方法による不饱和カルボン酸の単流収率が空間速度を下げることなく非常に高く維持できるのは、触媒物質中の銅、クロム、タンクスチレンの酸化物もしくは複合酸化物が、モリブデンバナジウム系と結合し、触媒の酸化活性を調製しているのに加え、担体による多孔性やその他の物性がさらにその性能の制御に役立つているためと考えられる。

すなわち、本発明は後述の比較例にも示すように、本発明にかかる触媒における触媒酸化物と担体との組合せの効果がすぐれて大きいこと、また30その調製方法の容易なことにより、工業的にきわめて有利に不饱和アルデヒドから相当する不饱和カルボン酸が製造されることを明らかにするものである。

なお、本明細書における反応率、選択率および単流収率は次のように定義する。

$$\text{反応率} (\%) = \frac{\text{反応した不饱和アルデヒドのモル数}}{\text{供給した不饱和アルデヒドのモル数}} \times 100$$

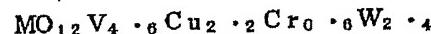
$$\text{選択率} (\%) = \frac{\text{生成した不饱和カルボン酸のモル数}}{\text{反応した不饱和アルデヒドのモル数}} \times 100$$

$$\text{単流収率} (\%) = \frac{\text{生成した不饱和カルボン酸のモル数}}{\text{供給した不饱和アルデヒドのモル数}} \times 100$$

以下に実施例、比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明はその主旨に反しない限り実施例に限定されるものでないことはもちろんである。

実施例 1

水 5000 ml を加熱攪拌しつつ、その中にパラタンクステン酸アンモニウム 104 g、メタバナジン酸アンモニウム 86 g、モリブデン酸アンモニウム 338 g、重クロム酸アンモニウム 12 g をそれぞれ混入溶解し、別に硝酸銅 86 g を 300 ml の水に溶解させた水溶液を作成し両溶液を混合した。かくしてえられた混合溶液を温浴上の磁製蒸発器に入れ担体基材が α -アルミナからなり、表面積 1 m^2/g 以下、気孔率 4.2%、細孔分布 7.5 ~ 25.0 ミクロンが 9.2% の直径 3 ~ 5 mm の粒状担体 1000 ml を加え、攪拌しつつ蒸発乾固して担体に付着せしめたのち、400°C で 5 時間焼成して触媒を調製した。この触媒の金属組成は、



※し、該管内に容量でアクロレン 4%、空気 5.5%、水蒸気 4.1% からなる組成の混合ガスを導入し、空間速度 1000 ~ 3000 hr⁻¹ で反応せしめた。結果は第 1 表のとおりであつた。

比較例 1

実施例 1において、パラタンクステン酸アンモニウム、重クロム酸アンモニウム、硝酸銅の量をそれぞれゼロとし、その他の条件を同じくすると、



なる金属組成の触媒がえられた。この触媒を用いて反応条件を実施例 1 の通り行つたところ第 1 表に示すような結果をえた。

比較例 2

実施例 1において、パラタンクステン酸アンモニウム、重クロム酸アンモニウムの量をゼロとし、その他の条件を同じくすると、



であつた。こうしてえられた触媒 1000 ml を直径 2.5 mm のステンレス製 U 字管内に充填し、220 ~ 260 °C に加熱した溶融硝酸塩浴中に浸※

なる金属組成の触媒がえられた。この触媒を用いて、反応条件を実施例 1 の通り行つたところ第 1 表に示すような結果をえた。

第 1 表

	触 媒 組 成 原 子 比					反応温度 °C	空間速度 hr ⁻¹	アクロレン 転化率 モル%	アクリル酸 選択率 モル%	アクリル酸 単流収率 モル%
	MO	V	Cu	Cr	W					
実施例 1	12	4.6	2.2	0.6	2.4	220	1000	100	98.0	98.0
						240	2000	99.5	98.0	97.5
						260	3000	99.0	98.2	97.2
比較例 1	12	4.6	0	0	0	220	1000	49.5	40.0	19.8
						240	2000	45.0	46.5	20.9
						260	3000	38.0	51.0	19.4
比較例 2	12	4.6	2.2	0	0.1	220	1000	54.6	92.0	50.2
						240	2000	46.3	93.0	43.1
						260	3000	40.0	93.0	37.2

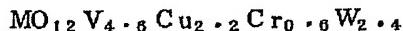
比較例 3

水 9000 ml を加熱攪拌しつつ、その中にパラ

7

ラタンクステン酸アンモニウム 185.8g、メタ
バナジン酸アンモニウム 153.5g、モリブデン
酸アンモニウム 604.0g、重クロム酸アンモニ
ウム 213.8g をそれぞれ混入溶解し、別に硝酸銅
153.5g を 550ml の水に溶解させた水溶液を
作成し両溶液を混合した。かくしてえられた混合
溶液を蒸気加熱の蒸発器に入れ、これに SiO₂ と
して 48.4g となるように 20 重量% のシリカゾ
ルを担体として加え、加熱下に攪拌しつつ蒸発乾
固した。

ついで 150℃ で 4 時間乾燥したのち、ボール
ミルで粉碎してこの粉末を直徑 5mm、長さ 5mm の
円筒に打錠成形し、400℃ で時間焼成して触媒
を調製した。この触媒の金属組成は、



であつた。こうしてえられた触媒を実施例 1 と同※

8

*様に反応を行つたところ第 2 表に示すような結果
をえた。

比較例 4

比較例 3 において重クロム酸アンモニウムをゼ
ロとした以外は比較例 3 と同様にして触媒を調製
した。この触媒の金属組成は、



10 であつた。こうしてえられた触媒を実施例 1 と同
様に反応を行つたところ第 2 表に示すような結果
をえた。

比較例 5

実施例 1 において用いる担体を 6~9 メッシュ
のアルミニウムスポンジ（三津和化学薬品（株）
製）にかえて触媒を調製し、実施例 1 と同様に反
応を行つたところ第 2 表に示すような結果をえた。

第 2 表

比較例	触媒組成	担体	反応温度 ℃	空間速度 hr ⁻¹	アクリライン 転化率 モル%	アクリル酸 選択率 モル%	アクリル酸 単流収率 モル%
3	$\text{MO}_{12}\text{V}_{4.6}\text{Cu}_{2.2}\text{Cr}_{0.6}\text{W}_{2.4}$	SiO ₂	240	2000	9.3.0	8.4.0	78.1
4	$\text{MO}_{12}\text{V}_{8.6}\text{Cu}_{2.2}\text{W}_{2.4}$	SiO ₂	240	2000	9.4.5	8.2.0	77.5
5	$\text{MO}_{12}\text{V}_{4.6}\text{Cu}_{2.2}\text{Cr}_{0.6}\text{W}_{2.2}$	アルミニウム スポンジ	240	2000	6.7.0	9.0.5	60.6
			275	2000	8.5.0	8.4.2	71.6

比較例 6~8

実施例 1 において用いる担体を種々の担体（基

材および物性）にかえ、その他を同じくしたところ第 3 表に示すような結果をえた。

9

10

第 3 表

比較例	担体	担体物性			反応温度 °C	空間速度 hr ⁻¹	アクリル 酸選択率 モル%	アクリル酸 単流収率 モル%
		表面積	気孔率	細孔分布				
6	電融アルミナ(α -アルミナ)	$<1 \text{ m}^2/\text{g}$	11%	20~300 μ 95%	240 300	2000 2000	59.3 76.4	98.2 81.0
7	シリカゲル	29.6 m^2/g	69%	0.1~0.005 μ 90%	240	2000	100	22.8
8	α -アルミニナ-シリカ	$<1 \text{ m}^2/\text{g}$	45%	1~10 μ 95%	240	2000	98.0	78.0
								76.4

※ α -アルミナ:シリカ = 1 : 1 (重量比)

実施例 2~4

実施例1における担体基材をシリコンカーバイド、 α -アルミナとシリコンカーバイトの混合比が1:1である成型担体に代え、その他の条件を同じくして反応を行つたところ第4表に示すような結果をえた。

15%シリカの混合比が3:1である成型担体に代え、

4表に示すような結果をえた。

第 4 表

	担体	担体物性			反応 温度 °C	空間速度 hr ⁻¹	アクリル 酸選択率 モル%	アクリル酸 単流収率 モル%
		表面積	気孔率	細孔分布				
2	シリコンカーバイド	$1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下	55%	75~500 μ 93%	230	2000	99.0	98.0
3	α -アルミナ※1 シリコンカバード	$1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下	47%	75~1000 μ 95%	230	2000	99.0	98.0
4	α -アルミナ※2 シリカ	$1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下	40%	50~1200 μ 95%	230	2000	100	98.0

※1 α -アルミナ:シリコンカーバイト = 1 : 1 (重量比)※2 α -アルミナ:シリカ = 3 : 1 (重量比)

実施例 5~9

35 えたものについて、実施例1と同じ反応条件で反

応を行つたところ第5表に示すような結果をえた。

11

12

第 5 表

実施例	触媒組成 原子比					反応温度 °C	空間速度 hr ⁻¹	アクロレイン転化率 モル%	アクリル酸選択率 モル%	アクリル酸単流収率 モル%
	M O	V	C u	C r	W					
5	1 2	6	2.2	0	2 4	2 4 0	2 0 0 0	9 9.0	9 8.0	9 7.0
6	1 2	4.6	2.2	0.6	4	2 5 0	2 0 0 0	9 8.0	9 7.5	9 5.6
7	1 2	6	2.2	1.2	0	2 4 0	2 0 0 0	9 9.5	9 8.0	9 7.5
8	1 2	4.6	4.4	0.6	2.4	2 4 0	2 0 0 0	9 8.5	9 8.0	9 6.5
9	1 2	8	2.2	0.8	2.0	2 3 0	2 0 0 0	1 0 0	9 7.5	9 7.5

実施例 10

酸単流収率は 9 7.0 % であつた。

工業用プロピレン(純度 9 4 % 以上)をモリブ 15 実施例 11
 デンビスマス系触媒の存在下に、接触気相酸化してえられた混合ガスを、実施例 1 と同じ触媒が装入されている反応管に導入し、2 5 7 °C の温度および 3 0 0 0 hr⁻¹ の空間速度で反応を遂行した。

上記混合ガスの組成は、次の通りであつた。

アクロレイン	5.0 1	容量%
プロピレン+プロパン	0.5 8	"
アクリル酸+酢酸	0.6 0	"
窒素	5 1.0	"
酸素	6.5 0	"
水蒸気	3 4.0	"
その他	2.3 1	"

反応の結果、上記混合ガス中のプロピレン、プロパン、アクリル酸、酢酸などは反応しなかつたものとして計算して、アクロレイン転化率は 9 9.0 %、アクリル酸への選択率は 9 8.0 %、アクリル酸単流収率は 9 7.0 % であつた。

実施例 1 の触媒を用い、実施例 1 と同様な反応装置により、3 4 0 °C にて容量でそれぞれメタアクロレイン 4 %、空気 5 1 %、水蒸気 4 5 % の混合ガスを原料とし、空間速度 2 0 0 0 hr⁻¹ で

20 反応を行つたところ、メタアクロレイン転化率 7 0 %、メタアクリル酸選択率 7 5.5 %、メタアクリル酸単流収率は 5 2.8 % であつた。

⑤特許請求の範囲

1 金属元素の原子比が M e : V : C u : C r : W = 1 2 : 2 ~ 1 4 : 1 ~ 6 : 0 ~ 4 : 0 ~ 1 2 (ただし、C r + W はゼロではない) よりなる触媒物質を表面積 2 m²/g 以下、気孔率 3 0 ~ 6 5 % かつ細孔分布は 5 0 ~ 1 5 0 0 ミクロンの孔径が 9 0 % 以上を占める不活性担体上に担持させた触媒を用いて不飽和アルデヒドを接触気相酸化せしめて不飽和カルボン酸を製造する方法。

⑥引用文献

特 公 昭48-19296